



## Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

Support material on the basis of aluminium or its alloys for lithographic printing plates as well as methods to its preparation

The invention relates to an improved support material on the basis of aluminium or its alloys for lithographic printing plates.

The invention relates to likewise a method to the preparation of the support material.

Support materials for lithographic printing plates will provide either by the consumer direct or printing plates in or reciprocally pre-coated by the manufacturer with one radiation (light) sensitive layer (reproduction layer), generated with whose assistance a printing image becomes on photo-mechanical paths. After preparation of a printing form from the printing plate the support carries the picture places colorleading with the later printing and forms at the same time at the locations (Nichtbildstellen), picture-free with the later printing, the hydrophilic image background for the lithographic printing process.

Against a support for reproduction layers for manufacturing lithographic printing plates therefore the subsequent requirements are to be placed:

- The more soluble parts of the photosensitive layer relative after the exposure must be arrears-free to remove coil easy by a Ent to the generation of the hydrophilic Nichtbildstellen from the carrier to, without the developer attacks the support material thereby in larger extent.
- The carrier opened in the Nichtbildstellen must possess a large affinity to water, D. h. strong hydrophilic its, in order to take up with the lithographic printing process rapid and durably water and to work opposite the fat printing ink sufficient repulsive.
- The adhesion of the photosensitive layer forwards and/or. the printing parts of the layer after the irradiation (exposure) given must be in a sufficient extent.
- The support material is a good mechanical resistance z. B. possess against abrasion and a good chemical resistance, in particular opposite alkaline mediums.

When base material for such supports becomes particularly frequent aluminium used, which becomes after known methods by drying brushing, wet graining, sandblast, chemical and/or electrochemical treatment superficial roughened. For the increase of the abrasion resistance in particular electrochemical roughened substrates are subjected still another to anodising step for the structure of a thin oxide layer. These anodic oxidation processes become usually performed in electrolytes such as H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, Amidosulfonsäure, sulfo succinic acid, Sulfosalicylsäure or their mixtures. The oxide layers constructed in these electrolytes or electrolyte mixtures differ in structure, layer thickness and resistance opposite Chemikalien. In of the practice of production from lithographic printing plates become in particular aqueous H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Lösung used. For H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> of contained electrolytes 0,004,569 becomes exemplary (= the USA 4,211,619) on the EP-B and the state of the art specified there referred.

In aqueous, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contained electrolytes generated aluminium oxide layers are amorphous and possess with lithographic printing plates usually a layer weight from approximately 0.5 to 10 g/m<sup>2</sup>, a corresponding layer thickness from approximately 0.15 to 3.0 µm. Adverse one is with the use of a as anodic oxidized support material for lithographic printing plates those relative small resistance of the oxide layers generated in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Elektrolyten opposite alkaline solutions, as it for example with the processing of pre-sensitized lithographic printing plates in rising scope to the use comes in particular, preferred into developing solutions up-to-date for irradiated negative or in particular positive-working photosensitive Schichten. Ausserdem often bends these aluminium oxide layers to a more or less irreversible adsorption of fabrics from the applied reproduction layers, which can lead for example to a coloration of the oxide layers (? Schleierbildung?). Anodi sierten in such a way carriers are relative dark, and the values of the mechanical abrasion are unfavorable.

The anodic oxidation of aluminium in phosphorus oxy acids and other compounds contained aqueous electrolytes is likewise known if necessary and becomes for example in the DE-A 32 06 470 described, where also with the state of the art detailed is dealt. The so prepared plates are in their appearance somewhat brighter as with sulfuric acid anodised and have for example also a better abrasion resistance and alkali resistance, however the plates are silver-shiny not yet - like desired and are inclined to bottom radiations.

Further electroless alkaline treatments of alumina surfaces are so e.g. known. from the DD-A 208,176, the JP-A 58/177497 and the JP-A 56/051388 as well as the DE-A 32 19 922.

Into the JP-A 57/085998 and JP-A 57/085996 becomes a method the anodization of solar power collectors described, becomes used in which an electrolyte, which contains an acidic one and sodium phosphate, a multi-valued alcohol or a fluoride except an alkali metal hydroxide still another. This electrolyte has a too small pH value because of the additions, it could find in the invention process application. Therefore bottom practical conditions thereby no so thick oxide layers can be obtained, how they would be desirable for lithography sche purposes. The also increased addition of fluoride the Korrosivität electrolytes, which leads to an unpleasant grey surface.

The EP-A 0,048,988 describes a multistage method for dyeing the surface aluminium, with which strip shaped patterns develop. Material becomes used, which was already anodized before. The method used in the second step - the coloring step - electrolytes, the alkali metal ions contains and additions, which lead to the stripe pattern. As additions alkali metal phosphates become or - borate or alkaline-earth connections mentioned and an acidic one, with which the pH value of bottom 5.0 adjusted becomes.

Some alkaline electrolytes are prevented for it known that they form a thin, but very dense, electric insulative barrier layer, those that a thick oxide layer sufficient for lithographic purposes builds aufge become can (e.g. see. Who-nod and Pinner, ?The Surface Treatment and Finishing OF aluminium and its Alloys?, volume. 1, S. 304ff., Robert Draper Ltd., Teddington 1972). That e.g. applies to anodizations in alkali metal phosphate solutions. into the JP-A 54/031047 and DE-A 28 42 396 described become, just like for electrolytes, whose main components are borates, as in the EP-A 0,008,212, the JP-A 49/035239 and the GB-A 1,243,741 described, and for ammoniumsalzhaltige electrolytes, which the JP-B 9453/73 recommends.

In weak alkaline solutions, how they become for example in the JP-A 52/120238 described, sufficient thick oxide layers cannot become achieved with practical voltages in in such a way short times, as they are necessary at modern, continuous working plants.

In weak alkaline solutions, how they become for example in the JP-A 52/120238 described, sufficient thick oxide layers cannot become achieved with practical voltages in in such a way short times, as they are necessary at modern, continuous working plants.

The JP-A 53/011843 recommends to electrolytes, which can be acidic or alkaline and chloride contains. With this electrolytes treated aluminium material an unpleasant, irregular grey surface has because of that corrosive acting chloride ions.

Object of the instant invention is it to create a support material on the basis from aluminium or its alloys to the simultaneous higher resolving power with a photosensitive layer of the coated plates, high contrast between Nichtbildstellen and picture places, high oxide coating weight, high abrasion resistance, high alkali resistance and good adhesion between carriers and photosensitive layer exhibits.

Object of the instant invention is it further, a method to the anodic oxidation of roll-bare or roughened, laminar aluminium, suitable as support material for lithographic printing plates to suggest which can become in a modern plant relative rapid and performed without large machine and process engineering effort.

The invention goes out of plate, foil or to band shaped support material for lithographic printing plates out of roll-bare, mechanical and/or chemical or mechanical and electrochemical roughened and aluminium anodised in alkaline solutions or its alloys.

The flagstone of the invention consists of the fact that the support material a Reflektometerwert  $>$  with 60 DEG (measured according to DIN 67530, 1982) of; 5, an abrasion of the oxide layer of  $< 0,5 \text{ g/m}^2 >$  and an alkali resistance of  $> 140 \text{ s}$  exhibits. Preferred one points the support material a Reflektometerwert from  $> 15$  up. The preferred value for the abrasion of the oxide layer lies with  $< 0,3 \text{ g/m}^2 >$  and that the alkali resistance with  $> 160 \text{ S}$ . Preferably the support material an oxide weight per unit area of  $> 0,8 \text{ g/m}^2 >$ .

With the invention process to the preparation of the support material proceeded from a method, with which one roughens plate, foil or band shaped aluminium up mechanical and/or chemical and/or electrochemical and in aqueous-alkaline electrolytes anodised.

Characteristic one is that the electrolyte a pH value of  $> 12,5$  possess and one the voltage on bottom 50 V adjust. The electrolyte contains except waters 0.1 to 20 Gew. - %, preferred 0.5 to 10 Gew. - %, at solids. The anhydrous solid content electrolytes exists to at least 60 Gew. - % preferred from alkali metal hydroxide. The remainder can consist of an alkali metal salt of a weak acid, of surface-active fabrics and aluminium ions, whereby these components for the function of the method are not necessarily required.

Alkali metal salts of weak acids form alkaline solutions in waters. The bottom alkali metal salts of weak acids such salts become selected, their 1-gew in the invention process. - %ige aqueous solutions (the anhydrous salts) a pH value of at least 10.5 have. Suitable ones are for example some alkali metal carbonates, alkali metal silicates and alkali metal phosphates as well as alkali metal aluminates.

The choice of the surface-active fabrics is relative uncritically. It should be a fabric, itself the bottom conditions of the anodic oxidation not to rapid decomposed, so that the electrolyte does not have to become frequent regenerated. Possible one is here for example an addition of Natriumoctylsulfat. An amount of a weight percentage is sufficient, but can without adverse sequences also more used become.

Aluminium ions become brought by resolution of the anode material during the anodising process anyway in the electrolytes. They can become also before starts of the anodization that electrolytes added, in order to decrease the relative change of the composition electrolytes in courses of the anodization by resolution of the Anodenmate rials. Increased contents electrolytes at aluminium ions of the reduced however the current flow with the anodization. Aluminium ions can become added to the weight ratio from alkali metal hydroxide to aluminium ions for instance 6:1 amount to, but are it meaningful to begin less. The addition from aluminium to electrolytes can take place for example in the form from alkali metal aluminate.

The concentration ranges of the electrolyte components become checked in regular intervals, since they have a decisive importance for an optimum procedure process, and discontinuous or continuous the electrolyte becomes then regenerated. The invention process can become discontinuous or continuous performed in particular. With the practice of the invention a good electrolyte circulation becomes preferred. This can become by agitation or Umpumpen electrolytes of the generated. It is to be made certain at the time of continuous execution that the electrolyte of parallel a turbulent flow with high speed as possible bottom guarantee of a good material and heat exchange, bottom to the tape which can be treated, becomes guided. The flow rate electrolytes of the relative to the tape is then convenient more than 0.3 m/s. As type of current becomes in particular direct current used, it can however also alternating current or a combination of these types of current (z. B. Direct current with superimposed alternating current or asymmetric types of current) used becomes. The voltages are generally between 2 and 50 V, the current densities about 3 to 50 A/dm<sup>2</sup>, the temperatures with 10 to 50 DEG C and the time intervals with 5 to 500 seconds.

The oxide coating weight which can be obtained after the invention process grows with rising current density and longer anodising time, whereby with increased durations of the anodization however the current efficiency sinks.

Although the strong alkaline electrolyte is very aggressive and alumina is able to dissolve rapid, herein nevertheless surprisingly oxide coating weights of 2 leave themselves g/m<sup>2</sup> and more reach.

With the oxide coating weight also the resistance of the oxide layer rises against mechanical abrasion. The correction contrast (due to corrections occurrence of bright surfaces on a sound reason) and the "Schleierbildung" are to a large extent independent of the electrolyte concentration. With increased anodising time with same oxide coating weight generally the values of the mechanical abrasion become more favourable.

As achieved oxide layers combine all advantages, as they are actual known of carriers anodised in phosphoric acid, as z. B. a bright, silver-shiny colour, a very good alkali resistance and small veil inclination with the advantage one in sulfuric acid anodised carrier, which exists in its relative high oxide coating weight and the favourable values of the mechanical abrasion connected thereby.

Among the suitable base materials for that to oxidative material such according to invention rank those from aluminium or one of its alloys, for example content of more than 98.5 Gew. - % of aluminium and portions of Si, Fe, Ti, Cu and Zn exhibit. These aluminum substrates become, if necessary mechanical after a prepurifying, (z. B. by brushes and/or with abrasive treatments) and electrochemical (z. B. by alternating current treatment in aqueous HCl, HNO<sub>3</sub> or in salt solutions) or only electrochemical roughened. All process steps can become discontinuous performed, become them however preferred continuous performed.

Generally the process parameters, in particular during continuous procedure guidance, lie in the electrochemical roughening up stage in the subsequent ranges: the temperature electrolytes between 20 and 60 DEG C, the active agent (acid, salt) concentration between 2 and 100 g/l (with salts also high), the current density between 15 and 250 A/dm<sup>2</sup>, the dwell time between 3 and 100 s and the electrolyte flow rate at the surface of the workpiece between 5 and 100, which can be treated, cm/s; as type of current alternating current used becomes mostly, it is however also modified types of current such as alternating current with different amplitudes of the current intensity for the anode and cathode stream possible. The middle roughness depth computer centre of the roughened surface is thereby within the range of approximately 1 to 15 µm. Die roughness depth becomes according to DIN 4768 in the socket from the October 1970 determined, the roughness depth computer centre is then the arithmetic means from the single roughness depths five adjacent single measuring sections.

Prepurifying covers for example the treatment with aqueous NaOH solution with or without degreasers and/or complexing agents, trichloroethylene, acetone, methanol or other commercial so called aluminum pickling. Graining or with several roughening up stages also still between the single stages a still additional clearing away treatment can become downstream, whereby in particular maximum 2 g/m<sup>2</sup> ablated (g/m<sup>2</sup> between the steps also up to 5; 2>); as clearing away acting solutions generally aqueous alkali hydroxide solutions become and/or. aqueous solutions of alkaline responsive salts or aqueous acid solutions on the basis of HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> used. Beside a clearing away treatment stage between the roughening up stage and the anodising stages also such non-electrochemical treatments are known, which have a rinsing and/or cleaning effect and for example for the removal of coatings formed during graining ("Schmant") or simple for the removal of electrolyte remainders to only serve; in the use for example diluted aqueous alkali hydroxide solutions or waters are for these purposes. Often such a treatment is however not necessary, since the anodising electrolyte possesses a sufficient clearing away effect.

Or several subsequent treatment stages can be also placed behind for the step of an anodic oxidation of the support material from aluminium, whereby this in particular in the present method often not required is. Bottom giving subsequent treatment in particular a hydrophilisierende chemical or electrochemical treatment of the aluminium oxide layer understood becomes, for example a dipping treatment of the material in an aqueous Polyvinylphosphonsäure solution after the DEK 16 21 478 (= GB-A 1,230,447), a dipping treatment in an aqueous alkali silicate solution after the DE-B 14 71 707 (= the USA 3,181 61). These subsequent treatment stages serve in particular to increase the already often sufficient hydrophilicity the aluminium oxide layer still additional whereby the remaining known properties of this layer at least obtained remain.

Prepared the according to invention materials become used as carriers for lithographic printing plates, D. h. it becomes either with the manufacturer of pre-sensitized printing plates or direct of the consumer a photosensitive coating in or reciprocal on the support material applied. When radiation (light) sensitive layers are in principle all layers suitable, which supply an imagewise surface, from which printed can become after illuminating (expose), if necessary with a subsequent development and/or fixation.

Beside the layers contained on many fields used silver halides are e.g. also various other known, like them. in "lie-cycle per second-sensitive system" of Jaromir Kosar, John Wiley & Sons publishing house, New York 1965 described become: the chromates and Dichromate contained colloid layers (Kosar, Chapter 2); the unsaturated compounds contained layers, in which the SE isomerizes compounds when exposing, relocated, cyclisiert or crosslinked becomes (Kosar, Chapter 4); the photopolymerizable compounds contained layers, in those monomers or prepolymers by means of an initiator when

exposing polymerize if necessary (Kosar, Chapter 5); and the o-Diazo-chinone like naphthoquinonediazides, p-Diazo-chinone or Diazoniumsalz condensates contained layers (Kosar, Chapter 7). Among the suitable layers also the electrical photographic layers rank, i.e. such some inorganic or organic photoconductor contain. Except the photosensitive substances these layers know naturally still different components like e.g. Resins, dyes or softeners contain. In particular the subsequent photosensitive masses or compounds can become with the coating of the support materials prepared after the invention process used:

positive-working, o-quinonediazides, in particular o-naphthoquinonediazides such as Naphthochinon (1,2) - diazid (2) - sulfone acidic esters or - amides, which can be down or high-more molecular, than photosensitive compound contained reproduction layers, which become for example into the DEK 854,890, 865,109, 879,203, 894,959, 938,233, 1,109,521, 1,144,705, 1,118,606, 1,120,273, 1,124,817 and 2,331,377 and the EP-A 0,021,428 and 0,055,814 described; ;

negative-working reproduction layers with condensation products from aromatic diazonium salts and compounds with active carbonyl groups, preferred condensation products from Diphenylamindiazoniumsalzen and formaldehyde, which become for example into the DEK 596,731, 1,138,399, 1,138,400, 1,138,401, 1,142,871, 1,154,123, the USA 2,679,498 and 3,050,502 and the GB-A 712,606 described; ;

negative-working, mixing condensation products of aromatic Diazoniumverbindungen contained reproduction layers, for example after the DEK 20 65 732, the products with at least ever an unit from A) of a condensable aromatic Diazoniumsalzverbindung and b) of a condensable compound like a Phenolether or an aromatic thioether, connected by a zweibindiges intermediate member like a methylene group, derived of a condensable carbonyl compound, exhibit;

positive-working layers after the DE-A 26 10 842, the DEK 27 18 254 or the DE-A 29 28 636, the one compound, monomers or polymeric compound, splitting off with irradiation acidic one, which exhibit at least a C-O-C-group split offable by acidic ones (e.g. a Orthocarbonsäureestergruppe or a group of carbonic acid amide acetal) and if necessary a bonding agent contain;

negative-working layers from photopolymerizable monomers, photo initiators, bonding agents and if necessary other additions; as monomers become used thereby for example acryl and methacrylic acid esters or reaction products of diisocyanates with partial esters of multi-valued alcohols, how it becomes for example in the USA 2,760,863 and 3,060,023 and the DE-A 2,064,079 and 2,361,041 described;

negative-working layers in accordance with the DE-A 30 36 077, as photosensitive compound the Diazoniumsalz polycondensation product or an organic Azidoverbindung and as bonding agent an high molecular polymere with sidecontinuous alkenyl sulphonyl or Cycloalkenylsulfonylurethan groups contain.

Also photo-semiconductive layers can do, like them e.g. into the DEK 11 17 391, 15 22 497, 15 72 312, 23 22 046 and 23 22 047 described become, become applied on which prepared according to invention support materials, whereby high-photosensitive, electrical photographic-working printing plates to develop.

The coated lithographic printing plates obtained from the support materials prepared after the invention process become in known manner transferred by imagewise exposing or illuminating and washing of the non image areas with a developer, for example an aqueous-alkaline developing solution, into the desired printing form.

The invention process combined among other things the subsequent advantages:

- The Nichtbildstellen of printing plates is veil-free? - also without hydrophilierende post treatment - after developing. Thus generated the according to invention oxide surface in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> or into H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Gemi of a surface of comparable oxide coating weight significant generated is superior to contained electrolytes.
- The alkali resistance of the generated oxide is superior to the oxide significant generated in a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or a H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> or H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Gemi contained aqueous electrolytes.
- The achieved oxide coating weight can the values of the oxide layer generated in a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contained electrolytes reach and is thereby concerning the layer thickness the oxide generated in conventional H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> contained electrolytes consider.
- The oxide layer possesses a good hydrophilicity, so that without one in the technology of printing plate making known hydrophilierenden subsequent treatment step can be done if necessary.
- > by the high direct reflected portion of; 5 of the light, which becomes apparent in a shiny appearance, falling on the carrier, has with a photosensitive layer the coated carriers a significant better resolution as not according to invention the carriers comparable graining anodised in electrolytes.
- The very bright Nichtbildstellen of the finished printing form supplies a strong contrast to the picture places, which becomes in particular positive apparent if is to become measured with modern, optical working metres the portion of picture places and Nichtbildstellen.
- The photosensitive layer clings on the surface of the carriers extraordinary good, whereby one with these printing plates significant higher editions achieved than of type comparable with according to invention not anodised carriers.
- The mechanical abrasion is smaller essential than the differently generated carrier comparable oxide coating weight.
- By the good conductivity electrolytes and the electrode systems can one with lower voltages work.

- Besides the invention process offers an other, process engineering advantage: The aluminium before the graining of a cleaning in an alkaline pickle subjected, then this pickling solution, if it has a composition according to invention, can become also the anodization used.

In the foregoing description and the subsequent examples %-indications, if nothing else becomes noted, mean always Gew. - %. Gew. - Parts stand to volume. - Cm< parts in the ratio from g to; 3>. In all other respects the subsequent methods became the examination of the properties of the surface in the examples applied, whose respective results in the tables became I and II summarized.

The subsequent measuring methods became applied:

A. Zincate test (to the USA 3,940,321, gaps 3 and 4, lines 29 to 68 and lines 1 to 8):

As measure for the alkali resistance the dissolving speed of the layer in s in an alkaline zincate solution is considered to an aluminium oxide layer. The layer is the alkali-stable ever prolonged it to the resolution needs. The layer thickness should be in approximately more comparable, since they represent natural also a parameter for the dissolving speed. One brings a drop of a solution from 500 ml H<sub>2</sub>O dest., to 480g KOH and 80 g zinc oxide on the surface which can be examined and the certain time interval up to the occurrence of metallic zinc, what is to be recognized by a darkening of the investigation place.

B. Bestimmung of the basis weight of aluminium oxide layers by chemical peelings (according to DIN 50,944 in the output from the March 1969):

The aluminium oxide layer is dest by a solution from 37 ml H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (density of 1,71 g/ml with 20 DEG C corresponding 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), 20 g CrO<sub>3</sub> and 963 ml H<sub>2</sub>O. with 90 to 95 DEG C during 5 min of the base metal detached and the weight loss by cradles of the sample before and after the peeling certain, resultant thereby. From the weight loss and the weight with the layer covered of the surface the basis weight of the layer calculated is g/m< and in; 2> indicated.

C. With the measurement of the abrasion a friction wheel becomes over the surface of an uncoated disk piece of guided and (related to a standard treatment time) the mass loss of the surface per unit area certain. For the determination a friction wheel Taber Abraser type becomes 503 with friction rollers CS 10 F of the company Teledyne Taber, North Tonawanda, the USA, used. 200 revolutions with 1 U/s performed became, whereby the bearing weight amounted to 500 g. The method for the execution of such abrasion measurements is z. B. in the USA 2,287,148 described.

D. The determination of the Reflektometerwertes with 60 DEG became made according to DIN 67,530 (output January 1982), whereby the primary standard is in Chapter 4.2.1 described there.

The invention becomes described on the basis the subsequent examples, without however a limitation is to insist on the embodiments.

Examples 1 to 18

A roll-bare aluminium sheet of the thickness 0.3 mm becomes with an aqueous-alkaline pickling solution with a temperature of 50 to 70 DEG C degreased. The electrochemical graining of the aluminium surface made electrolytes contained with alternating current in a HCl. The subsequent anodic oxidation becomes performed in the subsequent electrolytes:

1. 10,0 g/l NaOH (pH 13)
2. 8,0 g/l NaOH (pH 13)
- 1,5 g/l Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
- 0,1 g/l Natriumoctylsulfat
3. 0,6 g/l NaOH (pH 12,5)
- 0,4 g/l Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
4. 5,0 g/l NaOH (pH 12,5)
- 1,0 g/l Natriumoctylsulfat
5. 5,0 g/l NaOH (pH 12,5)
- 2,0 g/l sodium aluminate
6. 12,0 g/l NaOH (pH 12,7)
- 2,3 g/l Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
- 0,2 g/l Natriumoctylsulfat
7. 14,0 g/l KOH (pH 13,4)
8. 18 g/l NaOH (pH 12,6)
- 12 g/l sodium borate

Those here and in the rest of text indicated quantity holding back nisse are to starts of the anodization. They can change in courses of the process, in particular by resolution of aluminium from the anode material.

The voltage lay with all settings with 42 V (direct current), which an easy handling in practice possible.

The results of the anodization are in the table I summarized. The table proves that with the electrolytes according to invention of oxide coating weights of 0,8 and preferably from 2 g/m< 2> and more quite achieved to become to be able and that the carriers only a small abrasion to have. The alkali resistance, measured with the zincate test, is excellent with all carriers, and all show a silver-shiny surface with good 60 DEG - Reflektometerwert measured according to DIN 67,530 and with the before mentioned good properties. EMI23.1

Comparison examples V1 to V13

Others than alkaline electrolytes according to invention are inclined often to form with the anodization an insulative barrier layer which does not permit a small current flow possible and within practical times therefore the structure sufficient thick oxide layers with moderate voltages only. Also the carriers do not show usually the desired gloss, which brings the before mentioned positive properties.

Become electrolytes used, which contain salts strong acidic ones except alkali metal hydroxide still, like e.g. Sulfates, then one receives shiny surfaces, which do not possess bottom practical conditions sufficient thick oxide layers however after an

anodization. The comparison examples prove 14 to 16. With additions, their one percent aqueous solution, one receives relative thin, light to matte-grey surfaces, which show partially small spots by micro burns to only weak alkaline responsive (pH value 8.5 to 10.5).

The voltage with the comparison attempts amounted to also here 42 V. With most electrolytes this relative high voltage was necessary, in order to force a sufficient high current flow. The comparison attempts became performed with the subsequent electrolytes:

- A. Sodium acetate 20,5 g/l (pH 8)  
not according to invention, pH value to small, no alkali metal hydroxide
  - B. Sodium carbonate 33 g/l (pH 11,5)  
not according to invention, pH value to small, no alkali metal hydroxide
  - C. Sodium hydrogencarbonate 10 g/l (pH 8,6)  
not according to invention, pH value to small, no alkali metal hydroxide
  - D. Lithium hydroxide 5,8 g/l (pH 11,9)  
not according to invention, pH value to small
  - E. Sodium acetate 47,5 g/l (pH 12,1)  
NaOH 2.5 g/l  
not according to invention, pH value to small, too little alkali metal hydroxide
  - F. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,95 g/l (pH 11,8)  
NaOH 0.05 g/l  
not according to invention, pH value to small, too little alkali metal hydroxide
  - G. Sodium metasilicate 9,9 g/l (pH 12,4)  
NaOH 0,1 g/l  
not according to invention, pH value to small, too little alkali metal hydroxide
- EMI26.1

#### Example 19

An aluminium substrate prepared after the indications of the example 8 with the subsequent negative-working photosensitive layer one provides:

- 0.70 Gew. - Parts of the polycondensation product from 1 mol 3-Methoxy-diphenylamin-4-diazoniumsulfat and 1 mol 4.4' - until methoxymethyl more diphenylether, precipitated than Mesitylensulfonat,
- 3.40 Gew. - Parts 85%ige phosphoric acid,
- 3.00 Gew. - Parts of a modified epoxy resin, obtained by shifting of 50 Gew. - Parts of an epoxy resin with a molecular weight below 1000 and 12,8 Gew. - Parts benzoic acid in Ethylenglykolmonomethylether in presence of benzyle tri methyl caustic ammonia,
- 0.44 Gew. - Parts fine-milled Heliogenblau G (C.I.74 100)
- 62.00 volume. - Parts Ethylenglykolmonomethylether,
- 30.60 volume. - Parts tetrahydrofuranes and
- 8.00 volume. - Parts butyl acetate.

After exposing by a negative masque becomes with a solution of

- 2.80 Gew. - Parts Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 10H<sub>2</sub>O,
- 2.80 Gew. - Parts MgSO<sub>4</sub>. 7H<sub>2</sub>O,
- 0.90 Gew. - Parts 85%ige phosphoric acid,
- 0.08 Gew. - Parts phosphorous one acidic one,
- 1.60 Gew. - Parts nonionic wetting agents,
- 10.00 Gew. - Parts benzyl alcohol,
- 20.00 Gew. - Parts n-propanol and
- 60.00 Gew. - Parts waters

developed.

The so prepared printing plate is to be developed briskly and veil-free. The pressure edition with a so generated printing form amounts to 130,000. One the corresponding comparison example V7 prepared support material, which with the same formulation coated becomes, is to be developed only bottom less favourable conditions. After developing an yellow veil stays in the non image areas, which becomes possibly caused by adherent particles of the Diazoniumverbindung. A support material in accordance with comparison example V3, then one places oneself to used one one with the printing after approximately 90,000 printing a significant gloss in the non image areas solid, with increased edition the strengthened. After 100,000 printing decreased/went back the printing quality to a measure no longer accepted of the practice.

#### Example 20

An aluminium substrate prepared after the indications of the example 10 coated becomes with the subsequent positive-working photosensitive solution:

- 6.00 Gew. - Parts cresol formaldehyde novolak (with the softening range 105 to 120 DEG C according to DIN 53,181)
- 1.10 Gew. - Parts 4 (2-Phenyl-prop-2-yl) - phenylesters the Naphthochinon (1,2) - diazid (2) - sulfone acid (4),
- 0.81 Gew. - Parts polyvinyl butyral,
- 0.75 Gew. - Parts Naphthochinon (1,2) - diazid (2) - sulfone acidic chloride (4),
- 0.08 Gew. - Parts crystal-purple,
- 91.36 Gew. - Parts solvent mixture from 4 volume. - Parts Ethylenglykolmonomethylether, 5 volume. - Parts tetrahydrofuranes and 1 volume. - Part Essigsäurebutylester.

Coated tape becomes dried in the Trockenkanal with temperatures to 120 DEG C. The so prepared printing plate becomes a bottom positive collecting main exposed and with a developer of the subsequent composition developed:

5.30 Gew. - Parts  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ,  
3.40 Gew. - Parts  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ,  
0.30 Gew. - Parts  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (anhydrous),  
91.00 Gew. - Parts waters.

The obtained printing form is copy and pressure-technical proper and possesses an excellent resolution. The pressure edition amounts to 150,000.

A corresponding plate prepared from the support material of the comparison example V6 shows a blue veil in the non image areas. In the case of longer action of the developer a significant light dark shade in the non image areas, which refers to an attack of the oxide by the developing solution, results.

#### Example 21

An aluminium substrate made after the indications of the example 16 with the subsequent negative-working photosensitive layer one provides:

16.75 Gew. - Parts of a 8,0%igen solution of the reaction product of a polyvinyl butyral with a molecular weight of 70.000 to 80,000, existing from 71 Gew. - % Vinylbutyral, 2 Gew. - % vinyl acetate and 27 Gew. - % Vinylalkohol units, with propylene sulphonyl isocyanate,  
2.14 Gew. - Parts 2,6-Bis (4-azido-benzol) - 4-methylcyclohexanon,  
0.23 Gew. - Parts TM rhodamine 6 GDN extra and  
0.21 Gew. - Parts 2-Benzoylmethylen-1-methyl beta - naphthothiazolin in  
100 Gew. - Parts Ethylenglykolmonomethylether and  
50 Gew. - Parts tetrahydrofuranes.

The drying layer weight amounts to 0.75 g/m<sup>2</sup>. The reproduction layer becomes a bottom negative collecting main 35 s prolonged with a metal halide lamp of 5 KW performance exposed. The exposed layer becomes by means of a Plüschtampons with a developing solution of the composition

5 Gew. - Parts sodium lauryl sulfate  
1 Gew. - Part  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$   
94 Gew. - Parts waters  
treated, whereby the Nichtbildstellen becomes remote.

The edition achievement of the plate in a printing machine amounts to 170,000. With use of the support material prepared in accordance with the comparison example V3 a significant reduced adhesion of the Kopierschicht is to be determined, what leads to the fact that already after approximately 120,000 parts of the layer from the picture places separate printing.

#### Example 22

An oxidized carrier anodic in accordance with example 5 becomes the preparation of a electricalphotographic working lithographic printing plate with the subsequent solution coated:

10.00 Gew. - Parts 2,5-Bis (4' - diethylaminophenyl) - 1.3.4, - oxdiazol  
10.00 Gew. - Parts of a copolymer from styrene and maleic anhydride with a softening point of 210 DEG C  
0.02 Gew. - Parts TM rhodamine FB (C. I. 45 170)  
300.00 Gew. - Parts Ethylenglykolmonomethylether

The layer is loaded in the dark by means of a Corona on approximately 400 V negative. The loaded plate becomes developed in a process camera imagewise exposed and subsequent with a electricalphotographic suspension developer, the one dispersion of 3,0 Gew. - Parts magnesium sulfate in a solution of 7,5 Gew. - Parts Pentaerythritharzester in 1200 volume. - Represents to parts of an ISO paraffin mixture with a boiling range from 185 to 210 DEG C. After removal of the excess developer liquid the developer becomes fixed and the plate during 60 s into a solution out

35 Gew. - Parts  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ,  
140 Gew. - Parts glycerol,  
550 Gew. - Parts ethylene glycol and  
140 Gew. - Parts ethanol

immersed. The plate becomes then with a vigorous water jet rinsed, whereby toner covered the locations of the photoconductor layer not with become remote, the plate is then ready to be printed. The Nichtbildstellen of the plate shows a good hydrophilicity and shows also after the action of alkaline solutions no characters of an attack. Several ten thousand good pressures can be obtained with the printing form.

#### Example 23

An aluminium sheet prepared after the indications of the example 2 aqueous solution of Polyvinylphosphonsäure becomes with 50 DEG C during 20 s immersed in an other treatment step (additional Hydrophilierung) into a 0,2%ige. After the drying process such a additional hydrophilierte support material becomes processed as in the example 19 described, whereby the colorrepulsive effect of the Nichtbildstellen can be again improved.



## Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

1. Plate, foil or band shaped support material for lithographic printing plates from roll-bare, mechanical and/or chemical or mechanical and electrochemical roughened and in alkaline solutions anodised aluminium or its alloys, characterised in that it a Reflektometerwert with 60 DEG irradiating angle (measured according to DIN 67,530; 1982) of  $> 5$ , an abrasion of the oxide layer of  $< 0,5 \text{ g/m}^2$  and an alkali resistance of  $> 140 \text{ s}$  exhibits.
2. Support material according to claim 1, characterised in that it a Reflektometerwert with 60 DEG (measured according to DIN 67,530) of  $> 15$  exhibits.
3. Support material after one of the claims 1 or 2, characterised in that it an abrasion of the oxide layer of  $< 0.3 \text{ g/m}^2$  exhibits.
4. Trägermaterial after one of the claims 1 to 3, characterised in that it an alkali resistance of  $> 160 \text{ s}$  exhibits.
5. Support material after one of the claims 1 to 4, characterised in that it an oxide weight per unit area of  $> 0,8 \text{ g/m}^2$  exhibits.
6. Method to the preparation of a support material after one of the claims 1 to 5, whereby one roughens plate, foil or band shaped aluminium or its alloys up mechanical and/or chemical or mechanical and electrochemical and in aqueous-alkaline electrolytes anodised, characterised in that one the anodic oxidation in alkaline electrolytes accomplishes, whose pH value  $> 12.5$  are, and one the voltage on bottom 50 V adjusts.
7. Process according to claim 6, characterised in that the electrolyte alkali metal hydroxide contains.
8. Verfahren according to claim 7, characterised in that the electrolyte an additional alkaline responsive salt strong in aqueous solution contains.
9. Process according to one of claims 7 and 8, characterised in that the electrolyte sodium hydroxide contains.
10. Process according to one of claims 8 to 9, characterised in that the electrolyte a sodium salt of a weak acid contains.
11. Process according to claim 10, characterised in that the sodium salt in aqueous solution a pH value of  $> 10,5$  exhibit.
12. Process according to one of claims 6 to 11, characterised in that the electrolyte an surface-active agent contains.
13. Process according to one of claims 6 to 12, characterised in that one with a current density from 3 to 50 A/dm $^2$ , with a temperature between 10 and 50 DEG C, while a period between 5 and 500 s, preferably between 10 and 300 s, anodises.
14. Process according to one of claims 6 to 13, characterised in that the electrolyte 0.1 to 20 Gew. - % of the alkaline responsive substance contains.
- ▲ top 15. Process according to claim 14, characterised in that the electrolyte 0.5 to 10 Gew. - % of the alkaline responsive substance contains.
16. Process according to one of claims 6 to 15, characterised in that one after the anodization a Hydrophilisierung accomplishes.



(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 269 851  
A2**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 87115715.2

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>: **B41N 1/08 , C25D 11/04 ,  
C23F 1/02 , C25F 3/04**

(22) Anmeldetag: 27.10.87

(30) Priorität: 06.11.86 DE 3637764

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
08.06.88 Patentblatt 88/23(84) Benannte Vertragsstaaten:  
DE FR GB(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**  
Postfach 80 03 20  
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)(72) Erfinder: **Brenk, Michael, Dr. Dipl.-Ing.**  
**Weinbergstrasse 2a**  
**D-6200 Wiesbaden(DE)**  
Erfinder: **Ernst, Renate, Chem.**  
**Albert-Schweitzer-Allee 39**  
**D-6200 Wiesbaden(DE)**(54) **Trägermaterial auf der basis von Aluminium oder dessen Legierungen für Offsetdruckplatten sowie Verfahren zu dessen Herstellung.**

(57) Die Erfindung betrifft ein platten-, folien-oder bandförmiges Trägermaterial für Offsetdruckplatten aus walzblankem, mechanisch und/oder chemisch oder mechanisch und elektrochemisch aufgerauhtem und in alkalischen Lösungen anodisiertem Aluminium oder dessen Legierungen, das einen Reflektometerwert bei 60° Einstrahlwinkel (gemessen nach DIN 67 530; 1982) von > 5, einen Abrieb der Oxidschicht von < 0,5 g/m<sup>2</sup> und eine Alkaliresistenz von > 140 s aufweist.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines Trägermaterials, wobei man eine anodische Oxidation mit einem pH-Wert  $\geq$  12,5 bei einer Spannung < 50 V durchführt.

**EP 0 269 851 A2**

86/K062

25. Oktober 1987  
WLK-Dr.K.-wf

Trägermaterial auf der Basis von Aluminium oder dessen Legierungen für Offsetdruckplatten sowie Verfahren zu dessen Herstellung

5

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Trägermaterial auf der Basis von Aluminium oder dessen Legierungen für Offsetdruckplatten.

- 10 Die Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung des Trägermaterials.

Trägermaterialien für Offsetdruckplatten werden entweder vom Verbraucher direkt oder vom Hersteller vorbeschichteter Druckplatten ein- oder beidseitig mit einer strahlungs(licht)empfindlichen Schicht (Reproduktionsschicht) versehen, mit deren Hilfe ein druckendes Bild auf photo-mechanischem Wege erzeugt wird. Nach Herstellung einer Druckform aus der Druckplatte trägt der Schichtträger die beim späteren Drucken farbführenden Bildstellen und bildet zugleich an den beim späteren Drucken bildfreien Stellen (Nichtbildstellen) den hydrophilen Bildhintergrund für den lithographischen Druckvorgang.

- 20  
25 An einen Schichtträger für Reproduktionsschichten zum Herstellen von Offsetdruckplatten sind deshalb folgende Anforderungen zu stellen:

- 30 - Die nach der Belichtung relativ löslicheren Teile der strahlungsempfindlichen Schicht müssen durch eine Ent-

wicklung leicht zur Erzeugung der hydrophilen Nichtbildstellen rückstandsfrei vom Träger zu entfernen sein, ohne daß der Entwickler dabei in größerem Ausmaß das Trägermaterial angreift.

5

- Der in den Nichtbildstellen freigelegte Träger muß eine große Affinität zu Wasser besitzen, d. h. stark hydrophil sein, um beim lithographischen Druckvorgang schnell und dauerhaft Wasser aufzunehmen und gegenüber der fetten Druckfarbe ausreichend abstoßend zu wirken.

10

- Die Haftung der strahlungsempfindlichen Schicht vor bzw. der druckenden Teile der Schicht nach der Bestrahlung (Belichtung) muß in einem ausreichenden Maß gegeben sein.

15

- Das Trägermaterial soll eine gute mechanische Beständigkeit z. B. gegen Abrieb und eine gute chemische Resistenz, insbesondere gegenüber alkalischen Medien besitzen.

20

Als Basismaterial für derartige Schichtträger wird besonders häufig Aluminium verwendet, das nach bekannten Methoden durch Trockenbürstung, Naßbürstung, Sandstrahlen, chemische und/oder elektrochemische Behandlung oberflächlich aufgeraut wird. Zur Steigerung der Abriebfestigkeit werden insbesondere elektrochemisch aufgeraute Substrate noch einem Anodisierungsschritt zum Aufbau einer dünnen Oxidschicht unterworfen. Diese anodischen Oxidationsverfahren werden üblicherweise in Elektrolyten

25

30

wie  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , Amidosulfonsäure, Sulfobernsteinsäure, Sulfosalicylsäure oder deren Mischungen durchgeführt. Die in diesen Elektrolyten oder Elektrolytgemischen aufgebauten Oxidschichten unterscheiden sich  
5 in Struktur, Schichtdicke und Widerstandsfähigkeit gegenüber Chemikalien. In der Praxis der Produktion von Offsetdruckplatten werden insbesondere wäßrige  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - oder  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lösung eingesetzt. Für  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthaltende Elektrolyte wird beispielhaft auf die EP-B 0 004 569 (= US-A  
10 4 211 619) und den dort genannten Stand der Technik verwiesen.

In wäßrigen,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthaltenden Elektrolyten erzeugte Aluminiumoxidschichten sind amorph und besitzen bei Offsetdruckplatten üblicherweise ein Schichtgewicht von etwa  
15 0,5 bis 10  $\text{g/m}^2$ , entsprechend einer Schichtdicke von etwa 0,15 bis 3,0  $\mu\text{m}$ . Nachteilig ist bei der Verwendung eines so anodisch oxidierten Trägermaterials insbesondere für Offsetdruckplatten die relativ geringe Resistenz der in  
20  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Elektrolyten erzeugten Oxidschichten gegenüber alkalischen Lösungen, wie sie beispielsweise bei der Verarbeitung von vorsensibilisierten Offsetdruckplatten in steigendem Umfang zum Einsatz kommen, bevorzugt in zeitgemäßen Entwicklerlösungen für bestrahlte negativ- oder  
25 insbesondere positiv-arbeitende strahlungsempfindliche Schichten. Außerdem neigen diese Aluminiumoxidschichten oftmals zu einer mehr oder weniger irreversiblen Adsorption von Stoffen aus den aufgetragenen Reproduktionsschichten, was beispielsweise zu einer Färbung der Oxidschichten führen kann ("Schleierbildung"). Die so anodi-  
30

sierten Träger sind relativ dunkel, und die Werte des mechanischen Abriebs sind ungünstig.

Die anodische Oxidation von Aluminium in Phosphorsauer-  
stoffsäuren und gegebenenfalls weitere Verbindungen ent-  
haltenden wässrigen Elektrolyten ist ebenfalls bekannt  
und wird beispielsweise in der DE-A 32 06 470 beschrie-  
ben, wo auch auf den Stand der Technik ausführlich ein-  
gegangen wird. Die so hergestellten Platten sind in ih-  
rem Aussehen etwas heller als die mit Schwefelsäure ano-  
disierten und haben beispielsweise auch eine bessere Ab-  
riebfestigkeit und Alkaliresistenz, jedoch sind die  
Platten noch nicht silberglänzend - wie gewünscht und  
neigen zu Unterstrahlungen.

Weiterhin sind stromlose alkalische Behandlungen von  
Aluminiumoxidoberflächen bekannt, so z.B. aus der DD-A  
208 176, der JP-A 58/177497 und der JP-A 56/051388 sowie  
der DE-A 32 19 922.

In den JP-A 57/085998 und JP-A 57/085996 wird ein Ver-  
fahren zur Anodisierung von Sonnenenergiekollektoren be-  
schrieben, in dem ein Elektrolyt verwendet wird, der  
außer einem Alkalimetallhydroxid noch eine Säure und  
Natriumphosphat, einen mehrwertigen Alkohol oder ein  
Fluorid enthält. Dieser Elektrolyt hat wegen der Zusätze  
einen zu geringen pH-Wert, als daß er im erfindungsge-  
mäßigen Verfahren Anwendung finden könnte. Deshalb lassen  
sich unter praxisgerechten Bedingungen damit keine so  
dicken Oxidschichten erzielen, wie sie für lithographi-

sche Zwecke wünschenswert wären. Auch erhöht der Zusatz von Fluorid die Korrosivität des Elektrolyten, was zu einer unschönen grauen Oberfläche führt.

5 Die EP-A 0 048 988 beschreibt ein mehrstufiges Verfahren zum Einfärben der Oberfläche von Aluminium, bei dem streifenförmige Muster entstehen. Dabei wird Material eingesetzt, das vorher schon eloxiert war. Das Verfahren benutzt im zweiten Schritt - dem Färbeschritt - einen  
10 Elektrolyten, der Alkalimetallionen enthält und Zusätze, die zu dem Streifenmuster führen. Als Zusätze werden Alkalimetallphosphate oder -borate oder Erdalkaliverbindungen genannt und eine Säure, mit der der pH-Wert unter 5,0 eingestellt wird.

15 Einige alkalische Elektrolyten sind dafür bekannt, daß sie eine dünne, aber sehr dichte, elektrisch isolierende Sperrschicht bilden, die verhindert, daß eine für lithographische Zwecke ausreichend dicke Oxidschicht aufgebaut werden kann (siehe z.B. Wernick und Pinner, "The  
20 Surface Treatment and Finishing of Aluminium and its Alloys", Vol. 1, S. 304ff., Robert Draper Ltd., Teddington 1972). Das gilt für Anodisierungen in Alkalimetall-Phosphatlösungen, die z.B. in den JP-A 54/031047 und DE-A 28 42 396 beschrieben werden, ebenso wie für Elektro-  
25 lyten, deren Hauptbestandteile Borate sind, wie in der EP-A 0 008 212, der JP-A 49/035239 und der GB-A 1 243 741 beschrieben, als auch für ammoniumsalzhaltige Elektrolyten, die die JP-B 9453/73 empfiehlt.

In schwach alkalischen Lösungen, wie sie beispielsweise in der JP-A 52/120238 beschrieben werden, können mit praxisgerechten Spannungen in so kurzen Zeiten, wie sie an modernen, kontinuierlich arbeitenden Anlagen notwendig sind, nicht genügend dicke Oxidschichten erzielt werden.

Die JP-A 53/011843 empfiehlt einen Elektrolyten, der sauer oder alkalisch sein kann und Chlorid enthält. Ein mit diesem Elektrolyten behandeltes Aluminiummaterial hat wegen der korrosiv wirkenden Chloridionen eine unschöne, unregelmäßige graue Oberfläche.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Trägermaterial auf der Basis von Aluminium oder dessen Legierungen zu schaffen, das gleichzeitig höheres Auflösungsvermögen der mit einer lichtempfindlichen Schicht beschichteten Platten, hohen Kontrast zwischen Nichtbildstellen und Bildstellen, hohes Oxidschichtgewicht, hohe Abriebfestigkeit, hohe Alkaliresistenz und gute Haftung zwischen Träger und lichtempfindlicher Schicht aufweist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es weiterhin, ein Verfahren zur anodischen Oxidation von walzblankem oder aufgerauhtem, flächigem Aluminium, geeignet als Trägermaterial für Offsetdruckplatten, vorzuschlagen, das in einer modernen Anlage relativ schnell und ohne großen apparativen und verfahrenstechnischen Aufwand durchgeführt werden kann.

- 7 -

Die Erfindung geht aus von einem platten-, folien- oder bandförmigen Trägermaterial für Offsetdruckplatten aus walzblankem, mechanisch und/oder chemisch oder mechanisch und elektrochemisch aufgerauhtem und in alkalischen Lösungen anodisiertem Aluminium oder dessen Legierungen.

Das Kennzeichen der Erfindung besteht darin, daß das Trägermaterial einen Reflektometerwert bei  $60^\circ$  (gemessen nach DIN 67530, 1982) von  $> 5$ , einen Abrieb der Oxidschicht von  $< 0,5 \text{ g/m}^2$  und eine Alkaliresistenz von  $> 140 \text{ s}$  aufweist. Bevorzugt weist das Trägermaterial einen Reflektometerwert von  $\geq 15$  auf. Der bevorzugte Wert für den Abrieb der Oxidschicht liegt bei  $\leq 0,3 \text{ g/m}^2$  und der der Alkaliresistenz bei  $\geq 160 \text{ s}$ . Vorzugsweise hat das Trägermaterial ein Oxidflächengewicht von  $> 0,8 \text{ g/m}^2$ .

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung des Trägermaterials wird ausgegangen von einem Verfahren, bei dem man platten-, folien- oder bandförmiges Aluminium mechanisch und/oder chemisch und/oder elektrochemisch aufraut und in einem wäßrig-alkalischen Elektrolyten anodisiert.

Kennzeichnend ist, daß der Elektrolyt einen pH-Wert von  $\geq 12,5$  besitzt und man die Spannung auf unter  $50 \text{ V}$  einstellt. Der Elektrolyt enthält außer Wasser  $0,1$  bis  $20 \text{ Gew.-%}$ , bevorzugt  $0,5$  bis  $10 \text{ Gew.-%}$ , an Feststoffen. Der wasserfreie Feststoffanteil des Elektrolyten besteht zu



mindestens 60 Gew.-% bevorzugt aus Alkalimetallhydroxid. Der Rest kann aus einem Alkalimetallsalz einer schwachen Säure, aus oberflächenaktiven Stoffen und Aluminiumionen bestehen, wobei diese Bestandteile für die Funktion des Verfahrens nicht unbedingt erforderlich sind.

Alkalimetallsalze schwacher Säuren bilden in Wasser alkalische Lösungen. Unter den Alkalimetallsalzen schwacher Säuren werden im erfindungsgemäßen Verfahren solche Salze ausgewählt, deren 1-gew.-%ige wäßrige Lösungen (der wasserfreien Salze) einen pH-Wert von mindestens 10,5 haben. Geeignet sind beispielsweise einige Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallsilikate und Alkalimetallphosphate sowie Alkalimetallaluminate.

Die Wahl der oberflächenaktiven Stoffe ist relativ unkritisch. Es sollte ein Stoff sein, der sich unter den Bedingungen der anodischen Oxidation nicht zu schnell zersetzt, damit der Elektrolyt nicht zu häufig regeneriert werden muß. Möglich ist hier beispielsweise ein Zusatz von Natriumoctylsulfat. Eine Menge von einem Gewichtsprozent ist ausreichend, doch kann ohne nachteilige Folgen auch mehr eingesetzt werden.

Aluminiumionen werden durch Auflösung des Anodenmaterials während des Anodisierprozesses ohnehin in den Elektrolyten gebracht. Sie können auch vor Beginn der Anodisierung dem Elektrolyten zugesetzt werden, um die relative Veränderung der Zusammensetzung des Elektrolyten im Verlaufe der Anodisierung durch Auflösung des Anodenmate-

- rials zu vermindern. Ein erhöhter Gehalt des Elektrolyten an Aluminiumionen vermindert jedoch den Stromfluß bei der Anodisierung. Aluminiumionen können zugesetzt werden bis das Gewichtsverhältnis von Alkalimetallhydroxid zu Aluminiumionen etwa 6:1 beträgt, doch ist es sinnvoll, weniger einzusetzen. Der Zusatz von Aluminium zum Elektrolyten kann beispielsweise in der Form von Alkalimetallaluminat erfolgen.
- 10 Die Konzentrationsbereiche der Elektrolytbestandteile werden in regelmäßigen Abständen überprüft, da sie für einen optimalen Verfahrensverlauf eine ausschlaggebende Bedeutung haben, und diskontinuierlich oder kontinuierlich wird der Elektrolyt dann regeneriert. Das erfindungsgemäße Verfahren selbst kann diskontinuierlich oder insbesondere
- 15 kontinuierlich durchgeführt werden. Bei der praktischen Durchführung der Erfindung wird eine gute Elektrolytumwälzung bevorzugt. Diese kann durch Rühren oder Umpumpen des Elektrolyten erzeugt werden. Dabei ist bei kontinuierlicher Durchführung darauf zu achten, daß der Elektrolyt möglichst parallel zu dem zu behandelnden Band unter turbulenter Strömung mit hoher Geschwindigkeit unter Gewährleistung eines guten Stoff- und Wärmeaustausches geführt wird. Die Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten
- 20 relativ zum Band beträgt dann zweckmäßig mehr als 0,3 m/s. Als Stromart wird insbesondere Gleichstrom verwendet, es kann jedoch auch Wechselstrom oder eine Kombination dieser Stromarten (z. B. Gleichstrom mit überlagertem Wechselstrom oder asymmetrische Stromarten) eingesetzt werden.
- 25 Die Spannungen liegen im allgemeinen zwischen 2 und 50 V, die Stromdichten bei 3 bis 50 A/dm<sup>2</sup>, die Temperaturen bei 10 bis 50 °C und die Zeitspannen bei 5 bis 500 sec.
- 30

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu erzielende Oxidschichtgewicht wächst mit steigender Stromdichte und längerer Anodisierzeit, wobei mit zunehmender Dauer der Anodisierung jedoch die Stromausbeute sinkt.

5

Obwohl der stark alkalische Elektrolyt sehr aggressiv ist und Aluminiumoxid schnell aufzulösen vermag, lassen sich hierin doch überraschenderweise Oxidschichtgewichte von 2 g/m<sup>2</sup> und mehr erreichen.

10

Mit dem Oxidschichtgewicht steigt auch der Widerstand der Oxidschicht gegen mechanischen Abrieb. Der Korrekturkontrast (aufgrund von Korrekturen Auftreten von hellen Flächen auf einem getönten Grund) und die "Schleierbildung" sind von der Elektrolytkonzentration weitgehend unabhängig. Mit zunehmender Anodisierzeit bei gleichem Oxidschichtgewicht werden im allgemeinen die Werte des mechanischen Abriebs günstiger.

15

20

Die so erzielten Oxidschichten vereinigen alle Vorteile, wie sie von in Phosphorsäure anodisierten Trägern an sich bekannt sind, wie z. B. eine helle, silberglänzende Farbe, eine sehr gute Alkaliresistenz und geringe Schleierneigung mit dem Vorteil eines in Schwefelsäure anodisierten Trägers, der in dessen relativ hohem Oxidschichtgewicht und den damit verbundenen günstigen Werten des mechanischen Abriebs besteht.

25

30

Zu den geeigneten Grundmaterialien für das erfindungsgemäß zu oxidierende Material zählen solche aus Aluminium

oder einer seiner Legierungen, die beispielsweise einen Gehalt von mehr als 98,5 Gew.-% an Al und Anteile an Si, Fe, Ti, Cu und Zn aufweisen. Diese Aluminiumträgermaterialien werden, gegebenenfalls nach einer Vorreinigung, mechanisch (z. B. durch Bürsten und/oder mit Schleifmittel-Behandlungen) und elektrochemisch (z. B. durch Wechselstrombehandlung in wässrigen HCl-, HNO<sub>3</sub>- oder in Salzlösungen) oder nur elektrochemisch aufgeraut. Alle Verfahrensstufen können diskontinuierlich durchgeführt werden, sie werden aber bevorzugt kontinuierlich durchgeführt.

Im allgemeinen liegen die Verfahrensparameter, insbesondere bei kontinuierlicher Verfahrensführung, in der elektrochemischen Aufrauhstufe in folgenden Bereichen: die Temperatur des Elektrolyten zwischen 20 und 60° C, die Wirkstoff(Säure-, Salz-)Konzentration zwischen 2 und 100 g/l (bei Salzen auch höher), die Stromdichte zwischen 15 und 250 A/dm<sup>2</sup>, die Verweilzeit zwischen 3 und 100 s und die Elektrolytströmungsgeschwindigkeit an der Oberfläche des zu behandelnden Werkstücks zwischen 5 und 100 cm/s; als Stromart wird meistens Wechselstrom eingesetzt, es sind jedoch auch modifizierte Stromarten wie Wechselstrom mit unterschiedlichen Amplituden der Stromstärke für den Anoden- und Kathodenstrom möglich. Die mittlere Rauhtiefe  $R_z$  der aufgerauten Oberfläche liegt dabei im Bereich von etwa 1 bis 15 µm. Die Rauhtiefe wird nach DIN 4768 in der Fassung vom Oktober 1970 ermittelt, die Rauhtiefe  $R_z$  ist dann das arithmetische Mittel aus den Einzelrauhtiefen fünf aneinandergrenzender Einzelmeßstrecken.

Die Vorreinigung umfaßt beispielsweise die Behandlung mit wäßriger NaOH-Lösung mit oder ohne Entfettungsmittel und/oder Komplexbildnern, Trichlorethylen, Aceton, Methanol oder anderen handelsüblichen sogenannten Aluminiumbeizen.

5 Der Aufrauhung oder bei mehreren Aufrauhstufen auch noch zwischen den einzelnen Stufen kann noch zusätzlich eine abtragende Behandlung nachgeschaltet werden, wobei insbesondere maximal  $2 \text{ g/m}^2$  abgetragen werden (zwischen den Stufen auch bis zu  $5 \text{ g/m}^2$ ); als abtragend wirkende Lösungen werden im allgemeinen wäßrige Alkalihydroxidlösungen

10 bzw. wäßrige Lösungen von alkalisch reagierenden Salzen oder wäßrige Säurelösungen auf der Basis von  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{H}_3\text{PO}_4$  eingesetzt. Neben einer abtragenden Behandlungsstufe zwischen der Aufrauhstufe und den Anodisierungsstufen sind auch solche nicht-elektrochemischen Behandlungen bekannt, die lediglich eine spülende und/oder reinigende Wirkung haben und beispielsweise zur Entfernung von bei der Aufrauhung gebildeten Belägen ("Schmant") oder einfach zur Entfernung von Elektrolytresten dienen;

15 im Einsatz sind für diese Zwecke beispielsweise verdünnte wäßrige Alkalihydroxidlösungen oder Wasser. Oft ist eine solche Behandlung jedoch nicht notwendig, da der Anodisierelektrolyt eine genügend abtragende Wirkung besitzt.

20

25 Der Stufe einer anodischen Oxidation des Trägermaterials aus Aluminium können auch eine oder mehrere Nachbehandlungsstufen nachgestellt werden, wobei dies insbesondere im vorliegenden Verfahren oftmals nicht erforderlich ist. Dabei wird unter Nachbehandeln insbesondere eine hydro-

30 philisierende chemische oder elektrochemische Behandlung

der Aluminiumoxidschicht verstanden, beispielsweise eine Tauchbehandlung des Materials in einer wässrigen Polyvinylphosphonsäure-Lösung nach der DE-C 16 21 478 (= GB-A 1 230 447), eine Tauchbehandlung in einer wässrigen Alkalisilikat-Lösung nach der DE-B 14 71 707 (= US-A 3 181 461). Diese Nachbehandlungsstufen dienen insbesondere dazu, die bereits oftmals ausreichende Hydrophilie der Aluminiumoxidschicht noch zusätzlich zu steigern, wobei die übrigen bekannten Eigenschaften dieser Schicht mindestens erhalten bleiben.

Die erfindungsgemäß hergestellten Materialien werden als Träger für Offsetdruckplatten verwendet, d. h. es wird entweder beim Hersteller von vorsensibilisierten Druckplatten oder direkt vom Verbraucher eine strahlungsempfindliche Beschichtung ein- oder beidseitig auf das Trägermaterial aufgebracht. Als strahlungs(licht)empfindliche Schichten sind grundsätzlich alle Schichten geeignet, die nach dem Bestrahlen (Belichten), gegebenenfalls mit einer nachfolgenden Entwicklung und/oder Fixierung eine bildmäßige Fläche liefern, von der gedruckt werden kann.

Neben den auf vielen Gebieten verwendeten Silberhalogenide enthaltenden Schichten sind auch verschiedene andere bekannt, wie sie z. B. in "Light-Sensitive Systems" von Jaromir Kosar, John Wiley & Sons Verlag, New York 1965 beschrieben werden: die Chromate und Dichromate enthaltenden Kolloidschichten (Kosar, Kapitel 2); die ungesättigte Verbindungen enthaltenden Schichten, in denen die-

se Verbindungen beim Belichten isomerisiert, umgelagert, cyclisiert oder vernetzt werden (Kosar, Kapitel 4); die photopolymerisierbare Verbindungen enthaltenden Schichten, in denen Monomere oder Präpolymere gegebenenfalls mittels eines Initiators beim Belichten polymerisieren (Kosar, Kapitel 5); und die o-Diazo-chinone wie Naphthochinondiazide, p-Diazo-chinone oder Diazoniumsalz-Kondensate enthaltenden Schichten (Kosar, Kapitel 7). Zu den geeigneten Schichten zählen auch die elektrophotographischen Schichten, d. h. solche die einen anorganischen oder organischen Photoleiter enthalten. Außer den lichtempfindlichen Substanzen können diese Schichten selbstverständlich noch andere Bestandteile wie z. B. Harze, Farbstoffe oder Weichmacher enthalten. Insbesondere können die folgenden lichtempfindlichen Massen oder Verbindungen bei der Beschichtung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Trägermaterialien eingesetzt werden:

positiv-arbeitende, o-Chinondiazide, insbesondere o-Naphthochinondiazide wie Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfonsäureester oder -amide, die nieder- oder höhermolekular sein können, als lichtempfindliche Verbindung enthaltende Reproduktionsschichten, die beispielsweise in den DE-C 854 890, 865 109, 879 203, 894 959, 938 233, 1 109 521, 1 144 705, 1 118 606, 1 120 273, 1 124 817 und 2 331 377 und den EP-A 0 021 428 und 0 055 814 beschrieben werden;

- 5 negativ-arbeitende Reproduktionsschichten mit Kondensationsprodukten aus aromatischen Diazoniumsalzen und Verbindungen mit aktiven Carbonylgruppen, bevorzugt Kondensationsprodukte aus Diphenylamindiazoniumsalzen und Formaldehyd, die beispielsweise in den DE-C 596 731, 1 138 399, 1 138 400, 1 138 401, 1 142 871, 1 154 123, den US-A 2 679 498 und 3 050 502 und der GB-A 712 606 beschrieben werden;
- 10 negativ-arbeitende, Mischkondensationsprodukte aromatischer Diazoniumverbindungen enthaltende Reproduktionsschichten, beispielsweise nach der DE-C 20 65 732, die Produkte mit mindestens je einer Einheit aus a) einer kondensationsfähigen aromatischen Diazoniumsalzverbindung und b) einer kondensationsfähigen Verbindung wie
- 15 einem Phenolether oder einem aromatischen Thioether, verbunden durch ein zweibindiges, von einer kondensationsfähigen Carbonylverbindung abgeleitetes Zwischenglied wie einer Methylengruppe aufweisen;
- 20 positiv-arbeitende Schichten nach der DE-A 26 10 842, der DE-C 27 18 254 oder der DE-A 29 28 636, die eine bei Bestrahlung Säure abspaltende Verbindung, eine monomere oder polymere Verbindung, die mindestens eine
- 25 durch Säure abspaltbare C-O-C-Gruppe aufweist (z. B. eine Orthocarbonsäureestergruppe oder eine Carbonsäureamidacetalgruppe) und gegebenenfalls ein Bindemittel enthalten;



- negativ-arbeitende Schichten aus photopolymerisierbaren Monomeren, Photoinitiatoren, Bindemitteln und gegebenenfalls weiteren Zusätzen; als Monomere werden dabei beispielsweise Acryl- und Methacrylsäureester oder Umsetzungsprodukte von Diisocyanaten mit Partialestern mehrwertiger Alkohole eingesetzt, wie es beispielsweise in den US-A 2 760 863 und 3 060 023 und den DE-A 20 64 079 und 23 61 041 beschrieben wird;
- negativ-arbeitende Schichten gemäß der DE-A 30 36 077, die als lichtempfindliche Verbindung ein Diazoniumsalz-Polykondensationsprodukt oder eine organische Azidoverbindung und als Bindemittel ein hochmolekulares Polymeres mit seitenständigen Alkenylsulfonyl- oder Cycloalkenylsulfonylurethan-Gruppen enthalten.
- Es können auch photohalbleitende Schichten, wie sie z.B. in den DE-C 11 17 391, 15 22 497, 15 72 312, 23 22 046 und 23 22 047 beschrieben werden, auf die erfindungsgemäß hergestellten Trägermaterialien aufgebracht werden, wodurch hoch-lichtempfindliche, elektrophotographisch-arbeitende Druckplatten entstehen.
- Die aus den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Trägermaterialien erhaltenen beschichteten Offsetdruckplatten werden in bekannter Weise durch bildmäßiges Belichten oder Bestrahlen und Auswaschen der Nichtbildbereiche mit einem Entwickler, beispielsweise einer wäkrig-alkalischen Entwicklerlösung, in die gewünschte Druckform überführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren vereinigt u.a. folgende Vorteile:

- 5     - Die Nichtbildstellen von Druckplatten sind - auch ohne hydrophilierende Nachbehandlung - nach dem Entwickeln "schleierfrei". Damit ist die erfindungsgemäß erzeugte Oxidoberfläche einer in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oder in  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ -Gemische enthaltenden Elektrolyten erzeugten Oberfläche vergleichbaren Oxidschichtgewichts  
10     deutlich überlegen.
- 15     - Die Alkaliresistenz des erzeugten Oxids ist dem in einem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ -Gemische enthaltenden wäßrigen Elektrolyten erzeugten Oxid  
deutlich überlegen.
- 20     - Das erzielte Oxidschichtgewicht kann die Werte der in einem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthaltenden Elektrolyten erzeugten Oxidschicht erreichen und ist damit bezüglich der Schichtdicke dem in üblichen  $\text{H}_3\text{PO}_4$  enthaltenden Elektrolyten erzeugten Oxid überlegen.
- 25     - Die Oxidschicht besitzt eine gute Hydrophilie, so daß gegebenenfalls auf einen der in der Technik der Druckplattenherstellung bekannten hydrophilierenden Nachbehandlungsschritte verzichtet werden kann.
- 30     - Durch den hohen direkt reflektierten Anteil von  $> 5$  des auf den Träger fallenden Lichtes, was sich in einem glänzenden Aussehen bemerkbar macht, haben die mit

einer lichtempfindlichen Schicht beschichteten Träger eine deutlich bessere Auflösung als die in nicht erfindungsgemäßen Elektrolyten anodisierten Träger vergleichbarer Aufrauhung.

5

- Die sehr hellen Nichtbildstellen der fertigen Druckform liefern einen starken Kontrast zu den Bildstellen, was sich insbesondere dann positiv bemerkbar macht, wenn mit modernen, optisch arbeitenden Meßgeräten der Anteil von Bildstellen und Nichtbildstellen gemessen werden soll.

10

15

- Die lichtempfindliche Schicht haftet auf der Oberfläche der Träger außerordentlich gut, wodurch man mit diesen Druckplatten deutlich höhere Auflagen erzielt als mit nicht erfindungsgemäß anodisierten Trägern vergleichbaren Typs.

20

- Der mechanische Abrieb ist wesentlich geringer als der anders erzeugter Träger vergleichbaren Oxidschichtgewichts.

25

- Durch die gute Leitfähigkeit des Elektrolyten und der Elektrodensysteme kann man mit niedrigeren Spannungen arbeiten.

30

- Daneben bietet das erfindungsgemäße Verfahren einen weiteren, verfahrenstechnischen Vorteil: Wird das Aluminium vor der Aufrauhung einer Reinigung in einer alkalischen Beize unterworfen, so kann diese Beizlösung,

sofern sie eine erfindungsgemäße Zusammensetzung hat, auch zur Anodisierung benutzt werden.

5 In der vorstehenden Beschreibung und den nachfolgenden Beispielen bedeuten %-Angaben, wenn nichts anderes bemerkt wird, immer Gew.-%. Gew.-Teile stehen zu Vol.-Teilen im Verhältnis von g zu cm<sup>3</sup>. Im übrigen wurden folgende Methoden zur Prüfung der Eigenschaften der Oberfläche in den Beispielen angewandt, deren jeweilige Ergebnisse  
10 in den Tabellen I und II zusammengefaßt wurden.

Folgende Meßmethoden wurden angewendet:

15 A. Zinkat-Test (nach US-A 3 940 321, Spalten 3 und 4, Zeilen 29 bis 68 und Zeilen 1 bis 8):  
Als Maß für die Alkaliresistenz einer Aluminiumoxid-schicht gilt die Auflösegeschwindigkeit der Schicht in s in einer alkalischen Zinkatlösung. Die Schicht ist umso alkalibeständiger je länger sie zur Auflösung  
20 braucht. Die Schichtdicken sollten in etwa vergleichbar sein, da sie natürlich auch einen Parameter für die Auflösegeschwindigkeit darstellen. Man bringt einen Tropfen einer Lösung aus 500 ml H<sub>2</sub>O dest., 480g KOH und 80 g Zinkoxid auf die zu untersuchende Oberfläche und bestimmt die Zeitspanne bis zum Auftreten  
25 von metallischem Zink, was an einer Dunkelfärbung der Untersuchungsstelle zu erkennen ist.

30 B. Bestimmung des Flächengewichtes von Aluminiumoxidschichten durch chemisches Ablösen (nach DIN 50 944 in der Ausgabe vom März 1969):

Die Aluminiumoxidschicht wird durch eine Lösung aus 37 ml  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Dichte von 1,71 g/ml bei 20 °C entsprechend 85 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), 20 g  $\text{CrO}_3$  und 963 ml  $\text{H}_2\text{O}$  dest. bei 90 bis 95 °C während 5 min vom Grundmetall abgelöst und der dabei entstehende Gewichtsverlust durch Wiegen der Probe vor und nach dem Ablösen bestimmt. Aus dem Gewichtsverlust und dem Gewicht der mit der Schicht bedeckten Oberfläche wird das Flächengewicht der Schicht berechnet und in  $\text{g/m}^2$  angegeben.

C. Bei der Messung des Abriebs wird ein Reibrad über die Oberfläche eines unbeschichteten Plattenstücks geführt und dabei (bezogen auf eine Standardbehandlungszeit) der Massenverlust der Oberfläche pro Flächeneinheit bestimmt. Für die Bestimmung wird ein Reibrad Taber-Abrazer Typ 503 mit Reibrollen CS 10 F der Firma Teledyne Taber, North Tonawanda, USA, verwendet. Es wurden 200 Umdrehungen mit 1 U/s durchgeführt, wobei das Auflagegewicht 500 g betrug. Das Verfahren zur Durchführung solcher Abriebmessungen ist z. B. in der US-A 2 287 148 beschrieben.

D. Die Bestimmung des Reflektometerwertes bei 60° wurde nach DIN 67 530 (Ausgabe Januar 1982) vorgenommen, wobei der Primärstandard dort in Kapitel 4.2.1 beschrieben ist.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele beschrieben, ohne daß jedoch eine Einschränkung auf die Ausführungsformen bestehen soll.

Beispiele 1 bis 18

Ein walzblankes Aluminiumblech der Dicke 0,3 mm wird mit einer wäßrig-alkalischen Beizlösung bei einer Temperatur von 50 bis 70 °C entfettet. Die elektrochemische Auf-

- 5 rauhung der Aluminiumoberfläche erfolgt mit Wechselstrom in einem HCl enthaltenden Elektrolyten. Die anschließende anodische Oxidation wird in den folgenden Elektrolyten durchgeführt:

- |    |    |   |           |
|----|----|---|-----------|
| 10 | 1. | 10,0 g/l NaOH                           | (pH 13)   |
|    | 2. | 8,0 g/l NaOH                            | (pH 13)   |
|    |    | 1,5 g/l Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |           |
|    |    | 0,1 g/l Natriumoctylsulfat              |           |
| 15 | 3. | 0,6 g/l NaOH                            | (pH 12,5) |
|    |    | 0,4 g/l Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |           |
|    | 4. | 5,0 g/l NaOH                            | (pH 12,5) |
| 20 |    | 1,0 g/l Natriumoctylsulfat              |           |
|    | 5. | 5,0 g/l NaOH                            | (pH 12,5) |
|    |    | 2,0 g/l Natriumaluminat                 |           |
| 25 | 6. | 12,0 g/l NaOH                           | (pH 12,7) |
|    |    | 2,3 g/l Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |           |
|    |    | 0,2 g/l Natriumoctylsulfat              |           |
|    | 7. | 14,0 g/l KOH                            | (pH 13,4) |

8. 18 g/l NaOH (pH 12,6)  
12 g/l Natriumborat

5 Die hier und im übrigen Text angegebenen Mengenverhältnisse sind die zu Beginn der Anodisierung. Sie können sich im Laufe des Prozesses, insbesondere durch Auflösung von Aluminium aus dem Anodenmaterial, verändern.

10 Die Spannung lag bei allen Einstellungen bei 42 V (Gleichstrom), was eine leichte Handhabung in der Praxis ermöglicht.

15 Die Ergebnisse der Anodisierung sind in der Tabelle I zusammengefaßt. Die Tabelle beweist, daß mit den erfindungsgemäßen Elektrolyten Oxidschichtgewichte von 0,8 und vorzugsweise von 2 g/m<sup>2</sup> und mehr durchaus erreicht werden können und daß die Träger nur einen geringen Abrieb haben. Die Alkaliresistenz, gemessen mit dem Zinkattest, ist bei allen Trägern ausgezeichnet, und alle  
20 zeigen eine silberglänzende Oberfläche mit einem guten 60°-Reflektometerwert gemessen nach DIN 67 530 und mit den vorher erwähnten guten Eigenschaften.

25

30

Tabelle I

Bei- spiel  Nr.	Verfahrensparameter				Oberflächeneigenschaften			
	Elek- tro- lyt Nr.	Strom- dichte (A/dm <sup>2</sup> )	Tempe- ratur (°C)	Behand- lungs- zeit (sec)	Flächen- gewicht (g/m <sup>2</sup> )	Abrieb (g/m <sup>2</sup> )	Alkali- resi- stenz (sec)	60°-Re- flekto- meter- wert
1	1	5	30	60	1,52	0,11	265	53,0
2	1	10	30	60	2,54	0,03	180	66,6
3	1	15	30	30	2,32	0,07	205	79,4
4	2	20	20	30	1,68	0,09	180	37,2
5	2	20	20	60	4,08	0,04	295	47,3
6	2	20	40	30	1,84	0,04	270	46,9
7	2	30	40	60	2,04	0,05	195	53,2
8	2	30	40	60	2,16	0,04	160	55,6
9	2	15	15	30	1,8	0,07	325	41,2
10	3	10	25	60	0,8	0,27	185	22,5
11	4	30	30	20	1,8	0,30	240	15,0
12	5	5,5	20	20	2,24	0,03	210	35,3
13	5	6	25	20	1,72	0,17	205	32,3
14	5	4,2	30	20	1,84	0,08	230	39,6
15	6	20	20	60	4,04	0,04	195	62
16	7	5	30	60	0,84	0,15	220	62,3
17	7	10	30	60	1,56	0,20	225	64,5
18	8	30	30	45	2,52	0,15	255	15,0

Aussehen der Oberfläche bei allen Beispielen: silberglänzend



Vergleichsbeispiele V1 bis V13

Andere als die erfindungsgemäßen alkalischen Elektrolyten neigen oft dazu, bei der Anodisierung eine isolierende Sperrschicht zu bilden, die bei mäßigen Spannungen nur einen geringen Stromfluß ermöglicht und innerhalb praxisgerechter Zeiten deshalb nicht den Aufbau genügend dicker Oxidschichten zuläßt. Auch zeigen die Träger meist nicht den gewünschten Glanz, der die vorher erwähnten positiven Eigenschaften bringt.

10

Werden Elektrolyten eingesetzt, die außer Alkalimetallhydroxid noch Salze starker Säuren enthalten, wie z.B. Sulfate, so erhält man zwar glänzende Oberflächen, die jedoch nach einer Anodisierung unter praxisgerechten Bedingungen keine genügend dicken Oxidschichten besitzen. Das beweisen die Vergleichsbeispiele 14 bis 16. Bei Zusätzen, deren 1%ige wäßrige Lösung nur schwach alkalisch reagiert (pH-Wert 8,5 bis 10,5), erhält man relativ dünne, hell- bis mattgraue Oberflächen, die zum Teil kleine Flecken durch Mikroverbrennungen zeigen.

15

20

Die Spannung bei den Vergleichsversuchen betrug auch hier 42 V. Bei den meisten Elektrolyten war diese relativ hohe Spannung notwendig, um einen genügend hohen Stromfluß zu erzwingen. Die Vergleichsversuche wurden mit folgenden Elektrolyten durchgeführt:

25

30

- 5 A. Natriumacetat 20,5 g/l (pH 8)  
nicht erfindungsgemäß, pH-Wert zu klein, kein  
Alkalimetallhydroxid
- 10 B. Natriumcarbonat 33 g/l (pH 11,5)  
nicht erfindungsgemäß, pH-Wert zu klein, kein  
Alkalimetallhydroxid
- 15 C. Natriumhydrogencarbonat 10 g/l (pH 8,6)  
nicht erfindungsgemäß, pH-Wert zu klein, kein  
Alkalimetallhydroxid
- 20 D. Lithiumhydroxid 5,8 g/l (pH 11,9)  
nicht erfindungsgemäß, pH-Wert zu klein
- 25 E. Natriumacetat 47,5 g/l (pH 12,1)  
NaOH 2,5 g/l  
nicht erfindungsgemäß, pH-Wert zu klein, zu wenig  
Alkalimetallhydroxid
- 30 F.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,95 g/l (pH 11,8)  
NaOH 0,05 g/l  
nicht erfindungsgemäß, pH-Wert zu klein, zu wenig  
Alkalimetallhydroxid
- G. Natriummetasilikat 9,9 g/l (pH 12,4)  
NaOH 0,1 g/l  
nicht erfindungsgemäß, pH-Wert zu klein, zu wenig  
Alkalimetallhydroxid

Tabelle II

Bei- spiel  Nr.	Verfahrensparameter				Oberflächeneigenschaften				
	Elek- tro- lyt Nr.	Strom- dichte (A/dm <sup>2</sup> )	Tempe- ratur (°C)	Behand- lungs- zeit (sec)	Flächen- gewicht (g/m <sup>2</sup> )	Abrieb (g/m <sup>2</sup> )	Alkali- resi- stenz (sec)	Aussehen	60°-Re- flekto- meter- wert
V1*	A	1	30	30	0,56	0,4	62	mattgrau	1,5
V2*	B	2	30	30	0,6	0,35	80	hellgrau	2,3
V3	B	1	30	60	0,86	0,3	75	hellgrau	3,7
V4	C	1	30	30	0,4	0,44	60	mattgrau	1,8
V5	D	2	30	30	0,47	0,3	55	hellgrau	2,5
V6	D	2	30	60	0,64	0,33	50	hellgrau	1,7
V7	D	3	30	60	1,1	0,2	55	hellgrau	1,8
V8	E	1	25	60	0,3	0,35	35	mattgrau	2,4
V9	E	1	25	120	0,4	0,4	40	mattgrau	2,1
V10	F	1	25	60	0,5	0,25	58	mattgrau	1,5
V11	F	1	30	120	0,6	0,3	66	mattgrau	1,3
V12	G	2,5	25	60	0,2	0,43	52	mittelgrau	2,1
V13	G	2,5	25	120	0,35	0,33	48	mittelgrau	2,2

\* mit kleinen dunklen Flecken durch Mikroverbrennung.

Beispiel 19

Ein nach den Angaben des Beispiels 8 hergestelltes Aluminiumsubstrat wird mit der folgenden negativ-arbeitenden lichtempfindlichen Schicht versehen:

- 5            0,70 Gew.-Teile des Polykondensationsproduktes aus 1 Mol  
                 3-Methoxy-diphenylamin-4-diazoniumsulfat  
                 und 1 Mol 4,4'-Bis-methoxymethyl-diphenyl-  
                 ether, ausgefällt als Mesitylensulfonat,  
10          3,40 Gew.-Teile 85%ige Phosphorsäure,  
                 3,00 Gew.-Teile eines modifizierten Epoxidharzes, erhalten  
                 durch Umsetzen von 50 Gew.-Teilen eines  
                 Epoxidharzes mit einem Molgewicht unter-  
                 halb 1000 und 12,8 Gew.-Teilen Benzoesäure  
15            in Ethylenglykolmonomethylether in Gegen-  
                 wart von Benzyltrimethylammoniumhydroxid,  
                 0,44 Gew.-Teile feingemahlenes Heliogenblau G (C.I.74 100)  
                 62,00 Vol.-Teile Ethylenglykolmonomethylether,  
                 30,60 Vol.-Teile Tetrahydrofuran und  
20            8,00 Vol.-Teile Butylacetat.

Nach dem Belichten durch eine Negativmaske wird mit einer Lösung von

- 25          2,80 Gew.-Teilen  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  
                 2,80 Gew.-Teilen  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  
                 0,90 Gew.-Teilen 85%ige Phosphorsäure,  
                 0,08 Gew.-Teilen Phosphorige Säure,  
                 1,60 Gew.-Teilen nichtionischem Netzmittel,  
30          10,00 Gew.-Teilen Benzylalkohol,

20,00 Gew.-Teilen n-Propanol und  
60,00 Gew.-Teilen Wasser

entwickelt.

5

Die so hergestellte Druckplatte ist zügig und schleierfrei zu entwickeln. Die Druckauflage mit einer so erzeugten Druckform beträgt 130 000. Eine entsprechend dem Vergleichsbeispiel V7 hergestelltes Trägermaterial, welches mit der gleichen Formulierung beschichtet wird, ist nur unter erschwerten Bedingungen zu entwickeln. Nach dem Entwickeln bleibt in den Nichtbildbereichen ein Gelbschleier zurück, der möglicherweise durch anhaftende Teilchen der Diazoniumverbindung verursacht wird. Verwendet man ein Trägermaterial gemäß Vergleichsbeispiel V3, so stellt man beim Drucken nach etwa 90 000 Drucken einen deutlichen Glanz in den Nichtbildbereichen fest, der sich mit zunehmender Auflage verstärkt. Nach 100 000 Drucken ist die Druckqualität auf ein von der Praxis nicht mehr akzeptiertes Maß zurückgegangen.

#### Beispiel 20

Ein nach den Angaben des Beispiels 10 hergestelltes Aluminiumsubstrat wird mit folgender positiv-arbeitender lichtempfindlicher Lösung beschichtet:

6,00 Gew.-Teile Kresol-Formaldehyd-Novolak (mit dem Erweichungsbereich 105 bis 120 °C nach DIN 53 181)  
1,10 Gew.-Teile des 4-(2-Phenyl-prop-2-yl)-phenylesters

der Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfonsäure-(4),  
0,81 Gew.-Teile Polyvinylbutyral,  
0,75 Gew.-Teile Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfonsäurechlorid-(4),  
5 0,08 Gew.-Teile Kristallviolett,  
91,36 Gew.-Teile Lösemittelgemisch aus 4 Vol.-Teilen Ethylenglykolmonomethylether,  
5 Vol.-Teilen Tetrahydrofuran und  
10 1 Vol.-Teil Essigsäurebutylester.

Das beschichtete Band wird im Trockenkanal bei Temperaturen bis 120° C getrocknet. Die so hergestellte Druckplatte wird unter einer Positivvorlage belichtet und mit einem  
15 Entwickler der folgenden Zusammensetzung entwickelt:

5,30 Gew.-Teile  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ,  
3,40 Gew.-Teile  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ,  
0,30 Gew.-Teile  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (wasserfrei),  
20 91,00 Gew.-Teile Wasser.

Die erhaltene Druckform ist kopier- und drucktechnisch einwandfrei und besitzt eine hervorragende Auflösung. Die Druckauflage beträgt 150 000.

25 Eine entsprechende, aus dem Trägermaterial des Vergleichsbeispiels V6 hergestellte Platte zeigt einen Blauschleier in den Nichtbildbereichen. Bei längerer Einwirkung des Entwicklers ergibt sich in den Nichtbildbereichen eine  
30 deutliche Hell-Dunkel-Schattierung, die auf einen Angriff des Oxids durch die Entwicklerlösung hinweist.

Beispiel 21

Ein nach den Angaben des Beispiels 16 gefertigtes Aluminiumsubstrat wird mit der folgenden negativ-arbeitenden lichtempfindlichen Schicht versehen:

- 5  
16,75 Gew.-Teile einer 8,0%igen Lösung des Umsetzungs-  
produktes eines Polyvinylbutyrals mit  
einem Molekulargewicht von 70.000 bis  
10 80.000, bestehend aus 71 Gew.-% Vinyl-  
butyral-, 2 Gew.-% Vinylacetat- und 27  
Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten, mit Pro-  
pylsulfonylisocyanat,  
2,14 Gew.-Teile 2,6-Bis-(4-azido-benzol)-4-methyl-  
cyclohexanon,  
15 0,23 Gew.-Teile (R) Rhodamin 6 GDN extra und  
0,21 Gew.-Teile 2-Benzoylmethylen-1-methyl- $\beta$ -naphtho-  
thiazolin in  
100 Gew.-Teilen Ethylenglykolmonomethylether und  
50 Gew.-Teilen Tetrahydrofuran  
20  
Das Trockenschichtgewicht beträgt  $0,75 \text{ g/m}^2$ . Die Repro-  
duktionsschicht wird unter einer Negativvorlage 35 s  
lang mit einer Metallhalogenid-Lampe von 5 kW Leistung  
belichtet. Die belichtete Schicht wird mittels eines  
25 Plüschtampons mit einer Entwicklerlösung der Zusammenset-  
zung  
5 Gew.-Teile Natriumlaurylsulfat  
1 Gew.-Teil  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$   
30 94 Gew.-Teile Wasser

behandelt, wobei die Nichtbildstellen entfernt werden.

Die Auflagenleistung der Platte in einer Druckmaschine beträgt 170 000. Bei Verwendung des gemäß dem Vergleichs-  
5 beispiel V3 hergestellten Trägermaterials ist eine deutlich verminderte Haftung der Kopierschicht festzustellen, was dazu führt, daß schon nach etwa 120 000 Drucken sich Teile der Schicht aus den Bildstellen lösen.

10 Beispiel 22

Ein gemäß Beispiel 5 anodisch oxidierter Träger wird zur Herstellung einer elektrophotographisch arbeitenden Offsetdruckplatte mit folgender Lösung beschichtet:

- 15 10,00 Gew.-Teile 2,5-Bis(4'-diethylaminophenyl)-1,3,4,-  
oxdiazol  
10,00 Gew.-Teile eines Mischpolymerisates aus Styrol  
und Maleinsäureanhydrid mit einem Erweichungspunkt von 210 °C  
20 0,02 Gew.-Teile (R) Rhodamin FB (C. I. 45 170)  
300,00 Gew.-Teile Ethylenglykolmonomethylether

- Die Schicht wird im Dunkeln mittels einer Corona auf etwa 400 V negativ aufgeladen. Die aufgeladene Platte wird in  
25 einer Reprokamera bildmäßig belichtet und anschließend mit einem elektrophotographischen Suspensionsentwickler entwickelt, der eine Dispersion von 3,0 Gew.-Teilen Magnesiumsulfat in einer Lösung von 7,5 Gew.-Teilen Pentaerythritharzester in 1200 Vol.-Teilen eines Isoparaffingemisches mit einem Siedebereich von 185 bis 210 °C  
30



darstellt. Nach Entfernen der überschüssigen Entwicklerflüssigkeit wird der Entwickler fixiert und die Platte während 60 s in eine Lösung aus

- 5     35 Gew.-Teilen  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ,  
140 Gew.-Teilen Glyzerin,  
550 Gew.-Teilen Ethylenglykol und  
140 Gew.-Teilen Ethanol

- 10    getaucht. Die Platte wird dann mit einem kräftigen Wasserstrahl abgespült, wobei die nicht mit Toner bedeckten Stellen der Photoleiterschicht entfernt werden, die Platte ist dann druckfertig. Die Nichtbildstellen der Platte zeigen eine gute Hydrophilie und lassen auch nach der  
15    Einwirkung alkalischer Lösungen keine Zeichen eines Angriffs erkennen. Es lassen sich mit der Druckform mehrere zehntausend gute Drucke erzielen.

#### Beispiel 23

- 20    Ein nach den Angaben des Beispiels 2 vorbereitetes Aluminiumblech wird in einem weiteren Behandlungsschritt (zusätzliche Hydrophilierung) in eine 0,2%ige wäßrige Lösung von Polyvinylphosphonsäure bei 50 °C während 20 s getaucht. Nach der Trocknung wird das derart zusätzlich hydrophilierte Trägermaterial wie im Beispiel 19 beschrieben, weiterverarbeitet, wobei die farbabstoßende Wirkung  
25    der Nichtbildstellen nochmals verbessert werden kann.

86/K062

- 33 -

25. Oktober 1987  
WLK-Dr.K.-wfPatentansprüche

- 5 1. Platten-, folien- oder bandförmiges Trägermaterial für Offsetdruckplatten aus walzblankem, mechanisch und/oder chemisch oder mechanisch und elektrochemisch aufgerauhtem und in alkalischen Lösungen anodisiertem Aluminium oder dessen Legierungen, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Reflektometerwert bei 60° Einstrahlwinkel (gemessen nach DIN 10 67 530; 1982) von  $> 5$ , einen Abrieb der Oxidschicht von  $< 0,5 \text{ g/m}^2$  und eine Alkaliresistenz von  $> 140 \text{ s}$  aufweist.
- 15 2. Trägermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Reflektometerwert bei 60° (gemessen nach DIN 67 530) von  $\geq 15$  aufweist.
- 20 3. Trägermaterial nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Abrieb der Oxidschicht von  $\leq 0,3 \text{ g/m}^2$  aufweist.
- 25 4. Trägermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Alkaliresistenz von  $\geq 160 \text{ s}$  aufweist.
- 30 5. Trägermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Oxidflächengewicht von  $> 0,8 \text{ g/m}^2$  aufweist.

- 5 6. Verfahren zur Herstellung eines Trägermaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei man platten-, folien- oder bandförmiges Aluminium oder dessen Legierungen mechanisch und/oder chemisch oder mechanisch und elektrochemisch aufraut und in einem wässrig-alkalischen Elektrolyten anodisiert, dadurch gekennzeichnet, daß man die anodische Oxidation in einem alkalischen Elektrolyten durchführt, dessen pH-Wert  $\geq 12,5$  ist, und man die Spannung auf unter 50 V einstellt.
- 10 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt Alkalimetallhydroxid enthält.
- 15 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt zusätzlich ein in wässriger Lösung stark alkalisch reagierendes Salz enthält.
- 20 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt Natriumhydroxid enthält.
- 25 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt ein Natriumsalz einer schwachen Säure enthält.
- 30 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Natriumsalz in wässriger Lösung einen pH-Wert von  $> 10,5$  aufweist.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt ein oberflächenaktives Mittel enthält.
- 5 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einer Stromdichte von 3 bis 50 A/dm<sup>2</sup>, bei einer Temperatur zwischen 10 und 50 °C, während eines Zeitraums zwischen 5 und 500 s, vorzugsweise zwischen 10 und 300 s, anodisiert.
- 10
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt 0,1 bis 20 Gew.-% der alkalisch reagierenden Substanz enthält.
- 15
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt 0,5 bis 10 Gew.-% der alkalisch reagierenden Substanz enthält.
- 20
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man nach der Anodisierung eine Hydrophilierung durchführt.